

日 本 国 特 許 庁

PATENT OFFICE
JAPANESE GOVERNMENT

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日
Date of Application:

1 9 9 5 年 7 月 2 1 日

出 願 番 号
Application Number:

平成 7 年特許願第 2 0 7 4 4 2 号

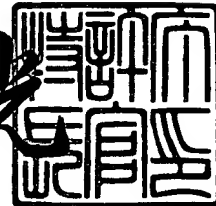
出 願 人
Applicant (s):

東亜合成株式会社

1 9 9 6 年 8 月 9 日

特 許 庁 長 官
Commissioner,
Patent Office

荒井 寿光



出証番号 出証特平 0 8 - 3 0 5 3 5 2 9

【書類名】 特許願

【整理番号】 W70721G1

【提出日】 平成 7年 7月21日

【あて先】 特許庁長官 殿

【発明の名称】 活性エネルギー線硬化型組成物

【請求項の数】 3

【発明者】

【住所又は居所】 愛知県名古屋市港区船見町1番地の1 東亜合成株式会社
名古屋総合研究所内

【フリガナ】 ｲﾝﾅ ﾏｼ ｲﾁﾛｳ

【氏名】 五十嵐 一郎

【発明者】

【住所又は居所】 茨城県つくば市大久保2番 東亜合成株式会社つくば研
究所内

【フリガナ】 ｻｻｷ ﾋﾛｼ

【氏名】 佐々木 裕

【特許出願人】

【識別番号】 000003034

【氏名又は名称】 東亜合成株式会社

【代表者】 専田 彬

【電話番号】 (03)3597-7224

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 要約書 1

【書類名】 明細書

【発明の名称】 活性エネルギー線硬化型組成物

【特許請求の範囲】

【請求項1】 1) 分子中に1個のオキセタン環および1個の水酸基を有する化合物、2) 分子中に1個以上のオキシラン環を有する化合物および3) 活性エネルギー線の照射によりカチオン重合を開始させる化合物からなる活性エネルギー線硬化型組成物。

【請求項2】 分子中に1個以上のオキシラン環を有する化合物が、脂環式エポキシドである請求項1記載の組成物。

【請求項3】 分子中に1個以上のオキシラン環を有する化合物が、芳香族エポキシドである請求項1記載の組成物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、紫外線または電子線等の活性エネルギー線の照射により速やかに硬化し、かつ基材との密着性に優れた硬化物を与える活性エネルギー線硬化型組成物に関する。

【0002】

【従来の技術】

活性エネルギー線硬化技術は、その速い硬化速度、一般に無溶剤であることによる良好な作業性、極めて低いエネルギー必要量等の種々の特性から、木材のコーティング、金属塗装および印刷等の種々の産業において、極めて重要になっている。この分野における初期の開発においては、多官能性アクリレートおよび不飽和ポリエステル等の活性エネルギー線開始ラジカル重合の研究が行われ、これらの材料が多量に使用されている。

一方、光開始イオン重合も多く応用分野でかなり有望であることが十分に認められており、特に光開始カチオン重合は、多種多様なモノマーの重合によって様々な化学的および物理的特性を実現させる可能性に富むため、魅力あるものである。更に、光開始カチオン重合は、酸素によって重合が阻害されないため、不

活性雰囲気下で実施する必要がなく、空気中で速やかかつ完全な重合を行うことができるという利点を有する。

従来、光開始カチオン重合に関して、3員環環状エーテルであるオキシラン環を有するエポキシドおよびビニルエーテル化合物の2種類のモノマーの光重合が検討されてきた。

エポキシドは、芳香族エポキシド、脂肪族エポキシドおよび脂環式エポキシドの3つに分類できる。ビスフェノールA等で代表される芳香族エポキシドの光重合では、耐熱性が高く、接着性に優れ、耐薬品性が良好なコーティング剤が得られることが知られている。しかしながら、光硬化速度が遅いという欠点を有している。また、粘度の高い物が多く、反応性希釈剤として単官能エポキシドを配合することにより粘度低下させる方法も試みられているが、粘度を実用的な粘度、すなわち5000cps以下にすると、硬化速度がより一層低下するという問題があった。

また、エチレングリコールなどのジグリシジルエーテル等の脂肪族エポキシドも硬化速度が遅いという欠点があった。

一方、3,4-エポキシシクロヘキシルメチル-3,4-エポキシシクロヘキシルカルボキシレート等の脂環族エポキシドは、硬化性が非常に速いという特徴を有しているが、膜厚が厚くなると表層のみが硬化し底部が硬化しないという、いわゆる内部硬化性が悪いという大きな欠陥を有している。

これらエポキシドの硬化性を向上させる方法として、各種多価アルコール化合物を添加し、連鎖移動反応を生じさせる方法もあるが、未反応の多価アルコールが塗膜表面にブリードし、表面が荒れた状態になるという欠点があった。

【0003】

もう1種類のモノマーであるビニルエーテル化合物は硬化性が速いという特徴を有しているが、低粘度の化合物は揮発し易く、硬化時に一部のモノマーが揮発し膜減りが生じたり、臭気が問題となる場合もあった。

このため、従来の光硬化型エポキシドは、速やかな光硬化が必要な紙およびプラスチックコーティングのような用途には使用することが出来なかった。従って、エポキシドの特性を生かしながら、実用的な粘度を有し、かつ硬化速度を維持

する活性エネルギー線硬化型組成物が熱望されてきていた。

【0004】

本発明者らは、4員環環状エーテルであるオキセタン環を有する多官能オキセタンモノマーは、対応する多官能エポキシドと同等、あるいは、それ以上の光硬化性を有することを報告しており（ジャーナル オブ マクロモレキュラー サイエンス、A29巻、10号、915（1992）、同A30巻、2&3号、173（1993）、同A30巻、2&3号、189（1993年））、単官能または多官能オキセタンモノマーを主成分とする光硬化型組成物が速硬化性を有するものとして提案している（特願平5-49907号、特願平5-214834、特願平5-223820）。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】

本発明の目的は、硬化塗膜が平滑で良好な密着性を有し、かつこれまでにない速硬化性を有する活性エネルギー線硬化型組成物を提供することである。

【0006】

【課題を解決するための手段】

本発明者らは、こうした現状に鑑み鋭意検討した結果、本発明を完成するに至った。すなわち、本発明は、1）分子中に1個のオキセタン環および1個の水酸基を有する化合物、2）分子中に1個以上のオキシラン環を有する化合物および3）活性エネルギー線の照射によりカチオン重合を開始させる化合物からなる活性エネルギー線硬化型組成物に関するものであり、本発明の組成物は、硬化塗膜が平滑で良好な密着性を有し、かつこれまでにない速硬化性を有することを特長とするものである。

【0007】

【発明の実施の形態】

以下に本発明を詳細に説明する。

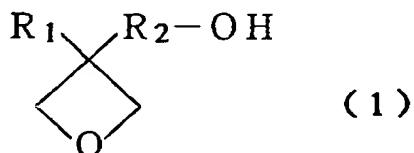
○分子中に1個のオキセタン環と1個の水酸基を有する化合物

本発明における分子中に1個のオキセタン環および1個の水酸基を有する化合物（以下化合物Aという）としては、分子中に1個のオキセタン環と1個の水酸

基を有する化合物であれば種々のものが使用できるが、好ましい化合物としては、下記式(1)で表わされる化合物を挙げることができる。

【0008】

【化1】



【0009】

ここで、式(1)において、 R_1 は水素原子、メチル基、エチル基、プロピル基またはブチル基等の炭素数1～6個のアルキル基、炭素数1～6個のフルオロアルキル基、アリル基、アリール基、フリル基またはチエニル基である。 R_2 は、メチレン、エチレン、プロピレンまたはブチレン等の炭素数1～6個のアルキレン基であり、このアルキレン基はエーテル結合を有する基例えば、オキシエチレン、オキシプロピレン、オキシブチレン等のオキシアルキレン基であることができる。

【0010】

本発明では、上記式(1)において、 R_1 としては低級アルキル基が好ましく、エチル基がより好ましい。また、 R_2 としては、メチレン基が好ましい。

【0011】

本発明では、上記化合物Aの2種類以上を併用することができる。

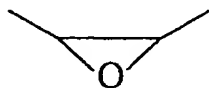
【0012】

○分子中に1個以上のオキシラン環を有する化合物

本発明の組成物を構成する分子中に1個以上のオキシラン環を有する化合物（以下化合物Bという）において、オキシラン環は次式で示され、

【0013】

【化2】



【0014】

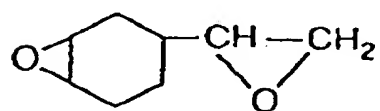
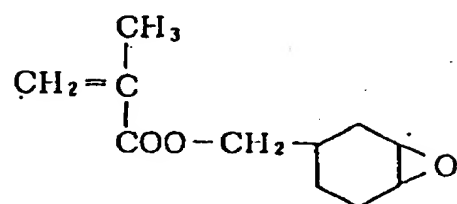
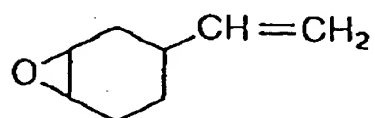
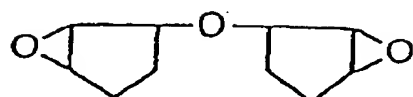
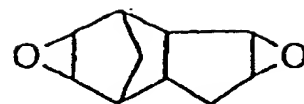
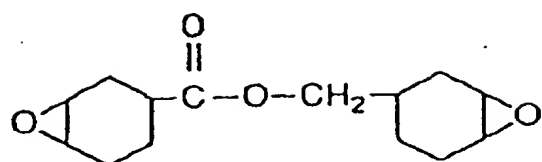
化合物Bとしては、エポキシ基を有する化合物のモノマーおよびそのオリゴマーのいずれも使用できる。化合物Bの具体例としては、従来公知の芳香族エポキシド、脂環族エポキシドおよび脂肪族エポキシドが挙げられる。尚、以下エポキシドとは、モノマーまたはそのオリゴマーを意味する。本発明におけるオリゴマーとしては、低分子量の化合物が好ましく、分子量が1000未満のオリゴマーがより好ましい。

芳香族エポキシドとして好ましいものは、少なくとも1個の芳香族核を有する多価フェノールあるいはそのアルキレンオキサイド付加体とエピクロルヒドリンとの反応によって製造されるジまたはポリグリシジルエーテルであり、例えばビスフェノールAあるいはそのアルキレンオキサイド付加体のジまたはポリグリシジルエーテル、水素添加ビスフェノールAあるいはそのアルキレンオキサイド付加体のジまたはポリグリシジルエーテル、ならびにノボラック型エポキシ樹脂等が挙げられる。ここでアルキレンオキサイドとしては、エチレンオキサイドおよびプロピレンオキサイド等が挙げられる。

脂環族エポキシドとしては、少なくとも1個のシクロヘキセンまたはシクロペンテン環等のシクロアルカン環を有する化合物を、過酸化水素、過酸等の適当な酸化剤でエポキシ化することによって得られる、シクロヘキセンオキサイドまたはシクロペンテンオキサイド含有化合物が好ましく、具体例としては、以下に示す化合物等が挙げられる。

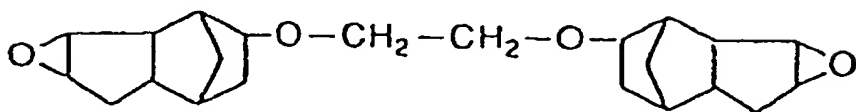
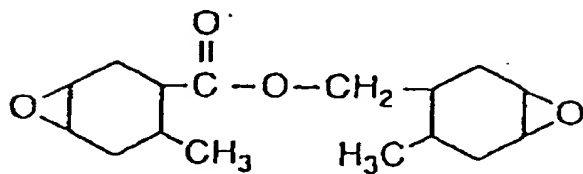
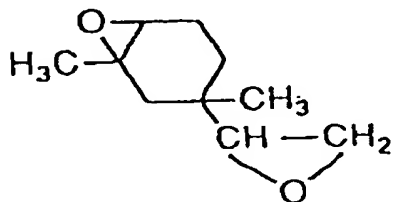
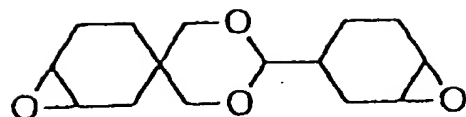
【0015】

【化3】



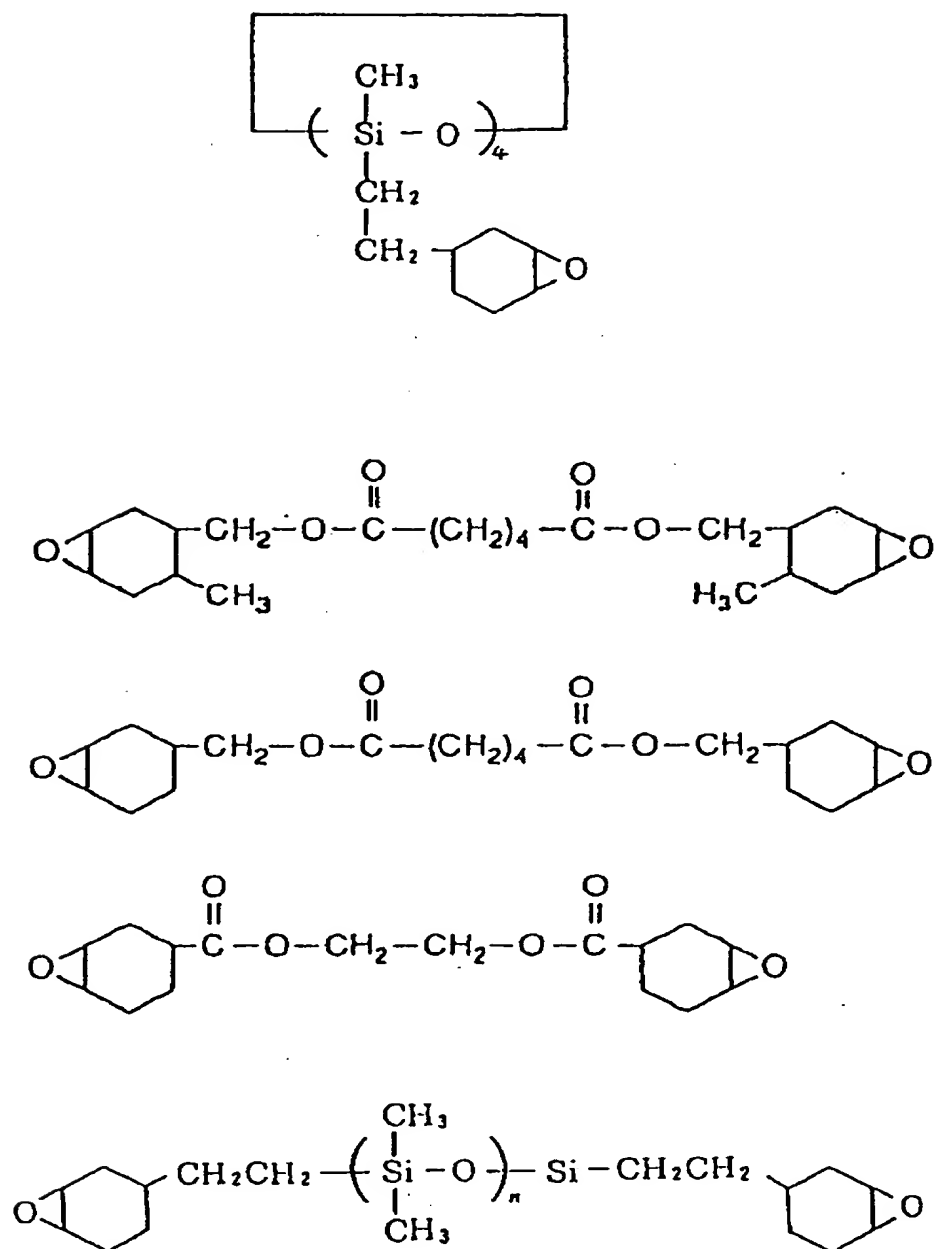
【0016】

【化4】



【0017】

【化5】



【0018】

脂肪族エポキシドの好ましいものとしては、脂肪族多価アルコールあるいはそのアルキレンオキサイド付加体のジまたはポリグリシジルエーテル等があり、その代表例としては、エチレングリコールのジグリシジルエーテル、プロピレングリコールのジグリシジルエーテルまたは1, 6-ヘキサンジオール

ルエーテル等のアルキレングリコールのジグリシジルエーテル、グリセリンあるいはそのアルキレンオキサイド付加体のジまたはトリグリシジルエーテル等の多価アルコールのポリグリシジルエーテル、ポリエチレングリコールあるいはそのアルキレンオキサイド付加体のジグリシジルエーテル、ポリプロピレングリコールあるいはそのアルキレンオキサイド付加体のジグリシジルエーテル等のポリアルキレングリコールのジグリシジルエーテル等が挙げられる。ここでアルキレンオキサイドとしては、エチレンオキサイドおよびプロピレンオキサイド等が挙げられる。

さらに、これらの化合物の他に、分子内に1個のオキシラン環を有するモノマーである脂肪族高級アルコールのモノグリシジルエーテルおよびフェノール、クレゾールのモノグリシジルエーテル等も用いることができる。

【0019】

硬化性の面から化合物Bとして、芳香族エポキシドおよび脂環式エポキシドが好ましく、特に好ましくは脂環式エポキシドである。特に、化合物Aと共に脂環族エポキシドを用いた場合には、硬化性が速く、脂環族エポキシド単独では果たせなかった内部硬化性にも優れ、非常に好適である。

本発明では、上記化合物Bの2種類以上を併用することができる。

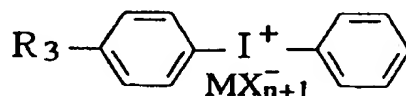
【0020】

○活性エネルギー線の照射によりカチオン重合を開始させる化合物

活性エネルギー線の照射によりカチオン重合を開始させる化合物（以下化合物Cという）としては、従来公知の多種多様なカチオン性光重合開始剤を用いることができる。これらの開始剤のうちで好ましいものとしては、ジアリールヨードニウム塩およびトリアリールスルホニウム塩が挙げられる。典型的な光重合開始剤を下に示す。

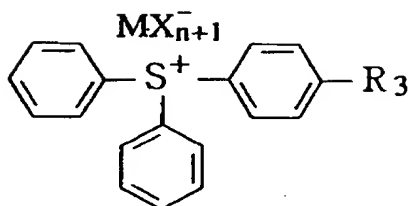
【0021】

【化6】



【0022】

【化7】



【0023】

(式中、 R_3 は水素、炭素数1～18の様々な長さのアルキル基または炭素数1～18のアルコキシ基であり、Mは金属で好ましくはアンチモンであり、Xはハロゲン原子で好ましくはフッ素であり、nは金属の価数であり、例えばアンチモンの場合は6である)

【0024】

○その他の成分

本発明の組成物には、上記必須成分の他、無機充填剤、染料、顔料、粘度調節剤、処理剤および紫外線遮断剤のような不活性成分を配合することができる。

【0025】

可視光により本発明の組成物を硬化させる場合、あるいは紫外線により硬化させる場合に硬化性をより一層改良する目的で、化合物Cに加えて、光増感剤を配合することもできる。本発明において用いることができる典型的な増感剤は、クリベロがアドバンスド イン ポリマーサイエンス (Adv. in Plymer Sci., 62, 1 (1984)) で開示している化合物を用いることが可能である。例としては、ピレン、ペリレン、アクリジンオレンジ、チオキサントン、2-クロロチオキサントンおよびペンソフラビン等がある。

【0026】

○製造方法

本発明の活性エネルギー線硬化型組成物の製造方法としては、上記化合物A、BおよびCを常法に従い混合すればよい。ここで、化合物Aは、組成物中の化合物Aと化合物Bの合計量100重量部に対して5～50重量部配合することが好

ましく、より好ましくは10～40重量部である。化合物Aの配合量が5重量部に満たない場合は、十分な硬化性、密着性を有する組成物を得ることができず、50重量部を越える場合には速硬化性を維持できなくなる場合がある。化合物Cは、化合物Aと化合物Bの合計量100重量部に対して、0.01～20重量部配合することが好ましく、より好ましくは0.1～10重量部である。化合物Cの配合量が0.01重量部に満たない場合は、組成物を十分に硬化させることができず、20部を越える場合には、光透過性が不良になり、均一な硬化ができなくなる場合がある。

化合物Aと化合物Bの配合比は、実際上は上記範囲内において、要求される組成物の粘度、硬化物の硬度等を配慮して決定すればよい。

【0027】

○使用方法

本発明の速硬化性の組成物は、紫外線または電子線等の活性エネルギー線を照射することにより、容易に硬化する。

紫外線を照射する場合には、様々な光源を使用することができ、例えば水銀アークランプ、キセノンアークランプ、蛍光ランプ、炭素アークランプ、タングステン-ハロゲン複写ランプおよび太陽からの照射光により硬化させることができる。紫外線を照射する場合には、基材に対する照射強度は、少なくとも0.01ワット平方センチであって、1～20秒以内に組成物の硬化を行い、硬化を例えば紙または金属コーティングラインで連続的に行うことが好ましい。電子線により硬化させる場合には、通常300 eVの以下のエネルギーの電子線で硬化させるが、1Mrad～5Mradの照射量で瞬時に硬化させることも可能である。

【0028】

本発明の組成物は、金属、ゴム、プラスチック、成形部品、フィルム、紙、木、ガラス布、コンクリートおよびセラミック等の基材に適用することができる。

【0029】

本発明の組成物の用途としては、例えば、木工用塗料、プラスチック用塗料、金属用塗料、紙用塗料、艶ニス、保護、装飾および絶縁用コーティング、光ファイバー用塗料、注封化合物、印刷インキ、シーラント、接着剤、フォトレジスト

、ワイヤー絶縁材料、織物コーティング、ラミネート、含浸テープおよび印刷プレート等が挙げられる。

【0030】

【実施例】

以下に、実施例および比較例をあげて、本発明をより具体的に説明する。なお、実施例および比較例の中の部は特に断わりの無い限り重量部である。

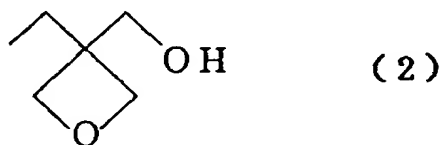
【0031】

実施例1

化合物Aとして下記化合物(2)10部、化合物BとしてビスフェノールAのジグリシジルエーテル85部を混合した組成物に、化合物Cとして下記化合物(3)を5部添加、混合して活性エネルギー線硬化型組成物を調製した。得られた組成物の硬化性の測定および密着性の評価の結果を表1に示す。

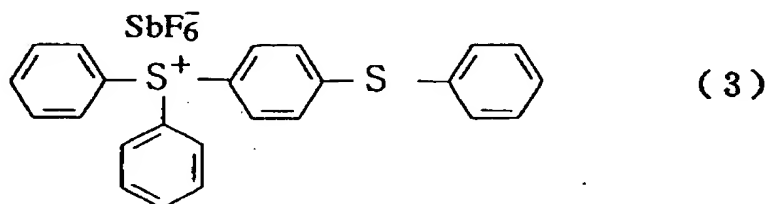
【0032】

【化8】



【0033】

【化9】



【0034】

【表1】

(表1)

	化合物A (部)	化合物B (部)	化合物C (部)	硬化性 ¹⁾ (パス)	密着性	塗装表面状態
実施例1	化合物(2) (10)	ビス(2-メチルアリル)エーテル (85)	化合物(3) (5)	2	○	○
比較例1		ビス(2-メチルアリル)エーテル (95)	化合物(3) (5)	2	△	○

1) 硬化性 単位はパス(1パス=10m/min)

【0035】

(硬化性の測定)

得られた組成物を、鋼板に約20ミクロンになるように塗布した後、80w/cmの高圧水銀灯を設置したコンベアタイプの紫外線照射装置(ランプ高さ=1

0 cm、コンベアスピード=10 m/min、照射強度: 310 mW/cm²、76 mJ/cm²) に1回以上通過させ、表面から粘りがなくなるまでの通過回数を測定し、この回数(以下パスという)を硬化性を示す数値とした(10 m/minを1パスとする)。

(密着性の評価)

得られた硬化塗膜について、碁盤目セロテープ剥離して密着性を評価した。評価結果は、次のようにまとめた。

○: 残膜率100%、△: 残膜率95~50%、×: 残膜率50%以下

また得られた硬化塗膜について、目視で観察した。

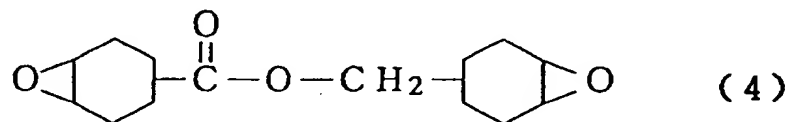
【0036】

実施例2~3

化合物Aとして化合物(2)、化合物Bとして下記に示す化合物(4)を表2に示した組成比で使用し混合した組成物に、化合物Cとして化合物(3)を1部添加、混合して活性エネルギー線硬化型組成物を調製した。得られた組成物について実施例1と同様に評価を行った。ただし紫外線硬化において、コンベアスピードを50 m/minとした。その結果を表2に示す(50 m/minを1パスとする)。

【0037】

【化10】



【0038】

【表2】

(表2)

	化合物A (部)	化合物B (部)	化合物C (部)	その他 (部)	硬化性 ¹⁾ (パス)	密着性	塗装表面状態
実施例2	化合物(2) [10]	化合物(4) [89]	化合物(3) [1]		1	○	○
実施例3	化合物(2) [20]	化合物(4) [79]	化合物(3) [1]		1	○	○
比較例2		化合物(4) [99]	化合物(3) [1]		1	×	×小さなシワ 内部未硬化
比較例3		化合物(4) [79]	化合物(3) [1]	トリフェニル [20]	4	△	×表面荒れる
比較例4	化合物(2) [99]		化合物(3) [1]		>20	—	×未硬化

1) 硬化性 単位はパス (1パス=50m/min)

【0039】

比較例1

化合物Aおよび化合物Bの組成を表1に示す様に変更した以外は、実施例1と同様に評価を行った。その結果を表1に示す。

【0040】

比較例 2～4

化合物 A、化合物 B およびその他の成分の組成を表 2 に示す様に変更した以外は、実施例 2 と同様に評価を行った。その結果を表 2 に示す。

【0041】

【発明の効果】

本発明の活性エネルギー線硬化型組成物は、低粘度であっても紫外線または電子線等の活性エネルギー線照射により速硬化し、かつ基材との密着性に優れるため、木工用塗料、プラスチック用塗料、金属用塗料、紙用塗料、艶ニス、保護、装飾及び絶縁用コーティング、光ファイバー用塗料、注封化合物、印刷インキ、シーラント、接着剤、フォトレジスト、ワイヤー絶縁材料、織物コーティング、ラミネート、含浸テープおよび印刷プレート等の種々の用途に使用することができ、産業界に与える影響は大である。

【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 紫外線または電子線等の活性エネルギー線の照射により速やかに硬化し、かつ基材との密着性に優れた硬化物を与える組成物の提供。

【解決手段】 分子中に1個のオキセタン環および1個の水酸基を有する化合物、分子中に1個以上のオキシラン基を有する化合物および活性エネルギー線の照射によりカチオン重合を開始させる化合物からなる活性エネルギー線硬化型組成物。

【選択図】 なし